

Copolymer from hydroxy:ethyl acrylate] and N-substd. acrylamide] - or methacrylic] analogues, forming strong hydrogels useful e.g. for controlled release of pharmaceuticals

Patent number: DE4023578
Publication date: 1992-01-30
Inventor: PIEH STEFAN DR [AT]; PRINZ CHRISTIAN ING [AT]
Applicant: CHEMIE LINZ DEUTSCHLAND [DE]
Classification:
- **international:** C08F220/28; C08F220/58
- **euopean:** A61L27/16; C08F220/28; C08F220/54; G02B1/04B2
Application number: DE19904023578 19900725
Priority number(s): DE19904023578 19900725

Abstract of DE4023578

Copolymers (A) consist essentially of the monomers (1) hydroxyethyl (meth)acrylate $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (I) and $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}-\text{N}(\text{Z}_1)(\text{Z}_2)$ (2) N-substd. (meth)acrylamide (II). R = H or Me; Z1 = 5-15C alkyl; 1-3C alkyl substd. by 1-3 phenyl, phenyl or 6-12C cycloalkyl (both opt. substd.) and Z2 = H; or Z1 and Z2 are each 3-10C alkyl. (A) can be crosslinked or not. (II) is N-tert.hexyl, tert. octyl, methylundecyl, cyclohexyl, benzyl, diphenylmethyl or triphenyl acrylamide. Pref. (A) contain 1-50 mole % (II). (A) are made by polymerisation in organic solvents, e.g. DMF or THF, using standard radical initiators, opt. in the presence of regulators (e.g. alcohols or thio cpds.) and/or crosslinking agents (e.g. divinyl ether). Alternatively, the copolymer is crosslinked by irradiation. USE/ADVANTAGE - (A) form hydrogels which combine good mechanical properties with adequate hydrophobicity and good water-absorption capacity. These gels show a sudden transition from the swollen to the shrunken state at a partic. temp., pH or solvent content in the swelling medium.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Copolymere von Hydroxyethyl(meth)acrylat und N-substituierten (Meth)acrylamiden. Vernetzte Polymere von Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) stellen wertvolle Kunststoffe dar und werden vor allem als Hydrogele, d.h., in Wasser unter mehrfacher Volumenexpansion quellende hydrophile polymere Netzwerke, für unterschiedliche Anwendungen, insbesondere im Bereich der Medizin und Pharmazie eingesetzt. Die bekanntesten Anwendungen stellen die in vielen Modifikationen vorliegenden weichen Kontaktlinsen dar.

Im allgemeinen werden die folgenden Eigenschaften der Hydrogele praktisch genutzt:

- Ihre hohe Wasseraufnahme unter Bildung eines optisch klaren Hydrogels.
- Ihre Fähigkeit, in Wasser gelöste Wirkstoffe in ihrem Netzwerk aufzunehmen und einzuschließen, und sie danach wieder unter bestimmten Bedingungen verzögert diffusionsgesteuert freizugeben (controlled-release).
- Höhere Biocompatibilität von Gewebeimplantaten durch ihren hohen Wassergehalt.

Es ist jedoch besonders erstrebenswert, nicht nur eine hohe Hydrophilie und Wasseraufnahme für sich allein zu erzielen, sondern in Verbindung mit guten mechanischen Festigkeiten (Encyclopedia of Polymer Science and Technology 2nd ed. Vol. 7 "Hydrogels" Seite 787).

Eine Erhöhung der Wasserabsorptionskapazität gelingt beispielsweise durch Copolymerisation von HEMA mit Methacrylsäure (US 37 87 378) bzw. Diacetonacrylamid (US 38 13 447). Eine Verbesserung der Zugfestigkeit konnte durch Copolymerisation von HEMA mit n-Pentylmethacrylat, Vinylacetat und Vinylpriopionat erreicht werden (US 39 92 563). Die Verwendung von Isobutylmethacrylat und Cyclohexylmethacrylat als Comonomere bei der Polymerisation von HEMA ist in der US 39 26 892 beschrieben.

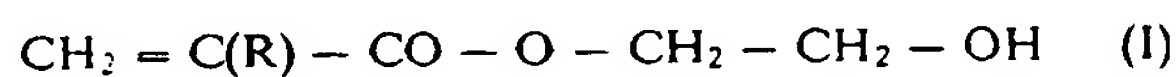
Der Nachteil der bekannten Hydrogele liegt vor allem darin, daß durch den Einbau der Comonomeren in die HEMA-Polymerkette entweder die Hydrophilie stark abnimmt, oder aber die Festigkeit des Polymeren abnimmt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Hydrogele zu finden, die eine möglichst günstige Kombination der beiden wesentlichen Eigenschaften eines Hydrogels ergeben, nämlich gute mechanische Eigenschaften bei gleichzeitig noch ausreichender Hydrophilie.

Die Lösung der Aufgabe wurde in Copolymeren aus HEMA oder Hydroxyethylacrylamid mit N-substituierten Acrylamiden oder Methacrylamiden gefunden.

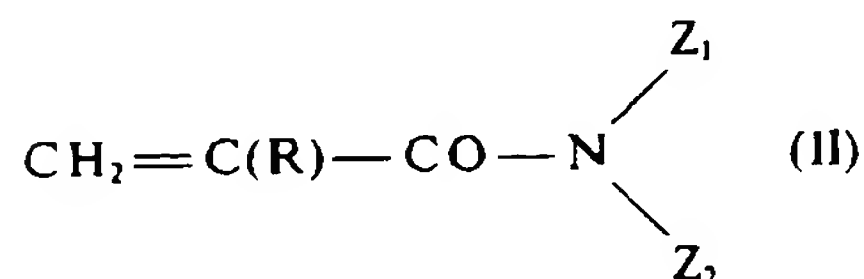
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach Copolymere, die im wesentlichen aus den Monomeren

a) Hydroxyethyl(meth)acrylat der Formel I



und

b) N-substituierten (Meth)acrylamiden der Formel II



aufgebaut sind, worin R ein H-Atom oder einen CH₃-Rest und Z₁ einen Alkylrest mit 5 bis 15 C-Atomen, einen Alkyl-Mono-, Di- oder Triphenylrest mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylteil, einen Phenylrest oder einen substituierten oder unsubstituierten Cycloalkylrest mit 6 bis 12 C-Atomen und Z₂ H bedeutet, oder Z₁ und Z₂ unabhängig voneinander einen Alkylrest mit 3 bis 10 C-Atomen bedeuten, wobei die Copolymere vernetzt oder unvernetzt sein können.

Die Alkylreste Z₁ und Z₂ können linear oder verzweigt sein und können gegebenenfalls, beispielsweise mit OH bzw. Halogen, substituiert sein. Bevorzugt sind verzweigte Alkylreste mit 6 bis 12 C-Atomen. Auch die Phenylreste können beispielsweise mit OH, Halogen, Aminogruppen, Sulfonsäuregruppen oder niederen Alkylresten mit 1 bis 3 C-Atomen substituiert sein. Als Cycloalkylreste sind vor allem mono-, bi- oder tricyclische Alkylreste mit 6 bis 12 C-Atomen im Ring bevorzugt. Es kommen beispielsweise die Reste von Cyclohexan, Cyclododecan, Adamantan oder der Isobornylrest in Frage.

Besonders bevorzugt als Comonomere b der Formel II sind N-tert. Hexylacrylamid, N-tert. Octylacrylamid, N-Methylundecylacrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, N-Benzylacrylamid, N-Diphenylmethylacrylamid und N-Triphenylmethylacrylamid.

Die Herstellung der als Ausgangssubstanzen verwendeten Acrylamide erfolgt beispielsweise mit Hilfe der Ritterreaktion analog zu EP-A-2 75 470. Sie sind auch kommerziell erhältlich (Chemie Linz). Die entsprechenden Methacrylamide sind beispielsweise durch Umsetzung von Methacryloylchlorid mit den entsprechenden Aminen zugänglich.

Der Gehalt an Comonomer b in der HEMA- bzw. Hydroxyethylacrylat-Polymerkette ist von den Anforderungen, die an die erfindungsgemäßen Copolymere gestellt werden, abhängig. Üblicherweise werden etwa 1 bis 50 Mol % des Comonomeren b oder eines Gemisches verschiedener Comonomerer b in das Copolymere eingebaut.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere erfolgt wegen der Wasserunlöslichkeit der verwendeten

02 P 02806



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①0 **DE 40 23 578 A 1**

②1 Aktenzeichen: P 40 23 578.5
②2 Anmeldetag: 25. 7. 90
④3 Offenlegungstag: 30. 1. 92

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 08 F 220/28
C 08 F 220/58
// (C08F 220/28,
220:58) C08F 265/00,
2/10, 2/06, 2/32, 4/04,
2/50, A61L 27/00,
G02B 1/04

DE 40 23 578 A 1

⑦1 Anmelder:

Chemie Linz (Deutschland) GmbH, 6200 Wiesbaden,
DE

⑦2 Erfinder:

Pieh, Stefan, Dr.; Prinz, Christian, Ing., Leonding, AT

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	36 28 123 A1
DE-OS	21 12 487
= US	40 74 039
GB	15 66 249
US	43 28 148
US	40 60 678
US	39 48 841

⑤4 Copolymere von Hydroxyethyl(meth)acrylat und N-substituierten (Meth)acrylamiden

⑤7 Copolymere aus Hydroxyethyl(meth)acrylat und N-substituierten (Meth)acrylamiden der Formel $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}) - \text{CO} - \text{N}(\text{Z}_1, \text{Z}_2)$, in der Z_1 und Z_2 Wasserstoff, Alkyl-, Phenyl- oder Cycloalkylreste und R Wasserstoff oder einen Methylrest bedeuten.

DE 40 23 578 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Copolymere von Hydroxyethyl(meth)acrylat und N-substituierten (Meth)acrylamiden. Vernetzte Polymere von Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) stellen wertvolle Kunststoffe dar und werden vor allem als Hydrogele, d.h., in Wasser unter mehrfacher Volumenexpansion quellende hydrophile polymere Netzwerke, für unterschiedliche Anwendungen, insbesondere im Bereich der Medizin und Pharmazie eingesetzt. Die bekanntesten Anwendungen stellen die in vielen Modifikationen vorliegenden weichen Kontaktlinsen dar.

Im allgemeinen werden die folgenden Eigenschaften der Hydrogele praktisch genützt:

- Ihre hohe Wasseraufnahme unter Bildung eines optisch klaren Hydrogels.
- Ihre Fähigkeit, in Wasser gelöste Wirkstoffe in ihrem Netzwerk aufzunehmen und einzuschließen, und sie danach wieder unter bestimmten Bedingungen verzögert diffusionsgesteuert freizugeben (controlled-release).
- Höhere Biocompatibilität von Gewebeimplantaten durch ihren hohen Wassergehalt.

Es ist jedoch besonders erstrebenswert, nicht nur eine hohe Hydrophilie und Wasseraufnahme für sich allein zu erzielen, sondern in Verbindung mit guten mechanischen Festigkeiten (Encyclopedia of Polymer Science and Technology 2 nd ed. Vol. 7 "Hydrogels" Seite 787).

Eine Erhöhung der Wasserabsorptionskapazität gelingt beispielsweise durch Copolymerisation von HEMA mit Methacrylsäure (US 37 87 378) bzw. Diacetonacrylamid (US 38 13 447). Eine Verbesserung der Zugfestigkeit konnte durch Copolymerisation von HEMA mit n-Pentylmethacrylat, Vinylacetat und Vinylpriopionat erreicht werden (US 39 92 563). Die Verwendung von Isobutylmethacrylat und Cyclohexylmethacrylat als Comonomere bei der Polymerisation von HEMA ist in der US 39 26 892 beschrieben.

Der Nachteil der bekannten Hydrogele liegt vor allem darin, daß durch den Einbau der Comonomeren in die HEMA-Polymerkette entweder die Hydrophilie stark abnimmt, oder aber die Festigkeit des Polymeren abnimmt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Hydrogele zu finden, die eine möglichst günstige Kombination der beiden wesentlichen Eigenschaften eines Hydrogels ergeben, nämlich gute mechanische Eigenschaften bei gleichzeitig noch ausreichender Hydrophilie.

Die Lösung der Aufgabe wurde in Copolymeren aus HEMA oder Hydroxyethylacrylamid mit N-substituierten Acrylamiden oder Methacrylamiden gefunden.

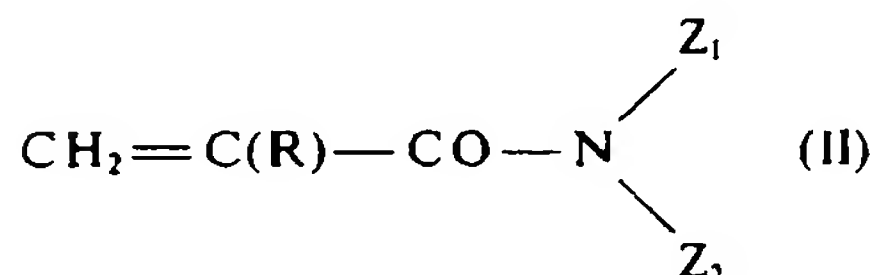
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach Copolymere, die im wesentlichen aus den Monomeren

a) Hydroxyethyl(meth)acrylat der Formel I



und

b) N-substituierten (Meth)acrylamiden der Formel II



aufgebaut sind, worin R ein H-Atom oder einen CH_3 -Rest und Z_1 einen Alkylrest mit 5 bis 15 C-Atomen, einen Alkyl-Mono-, Di- oder Triphenylrest mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylteil, einen Phenylrest oder einen substituierten oder unsubstituierten Cycloalkylrest mit 6 bis 12 C-Atomen und Z_2 H bedeutet, oder Z_1 und Z_2 unabhängig voneinander einen Alkylrest mit 3 bis 10 C-Atomen bedeuten, wobei die Copolymere vernetzt oder unvernetzt sein können.

Die Alkylreste Z_1 und Z_2 können linear oder verzweigt sein und können gegebenenfalls, beispielsweise mit OH bzw. Halogen, substituiert sein. Bevorzugt sind verzweigte Alkylreste mit 6 bis 12 C-Atomen. Auch die Phenylreste können beispielsweise mit OH, Halogen, Aminogruppen, Sulfonsäuregruppen oder niederen Alkylresten mit 1 bis 3 C-Atomen substituiert sein. Als Cycloalkylreste sind vor allem mono-, bi- oder tricyclische Alkylreste mit 6 bis 12 C-Atomen im Ring bevorzugt. Es kommen beispielsweise die Reste von Cyclohexan, Cyclododecan, Adamantan oder der Isobornylrest in Frage.

Besonders bevorzugt als Comonomere b der Formel II sind N-tert. Hexylacrylamid, N-tert. Octylacrylamid, N-Methylundecylacrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, N-Benzylacrylamid, N-Diphenylmethylacrylamid und N-Triphenylmethylacrylamid.

Die Herstellung der als Ausgangssubstanzen verwendeten Acrylamide erfolgt beispielsweise mit Hilfe der Ritterreaktion analog zu EP-A-2 75 470. Sie sind auch kommerziell erhältlich (Chemie Linz). Die entsprechenden Methacrylamide sind beispielsweise durch Umsetzung von Methacryloylchlorid mit den entsprechenden Aminen zugänglich.

Der Gehalt an Comonomer b in der HEMA- bzw. Hydroxyethylacrylat-Polymerkette ist von den Anforderungen, die an die erfindungsgemäßen Copolymere gestellt werden, abhängig. Üblicherweise werden etwa 1 bis 50 Mol % des Comonomeren b oder eines Gemisches verschiedener Comonomerer b in das Copolymere eingebaut.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere erfolgt wegen der Wasserunlöslichkeit der verwendeten

Comonomeren bevorzugt durch Polymerisation in einem organischen Lösungsmittel wie z. B. Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Acetamid oder in einem Gemisch organischer Lösungsmittel. Als Radikalinitiatoren können alle im Reaktionsmedium löslichen Radikalinitiationssysteme, wie z. B. Peroxydiinitiatoren, beispielsweise Peroxodicarbonate, bzw. anorganische Peroxide, Azoinitiatoren, wie z. B. Azobisisobutyronitril eingesetzt werden. Auch eine Initiierung mit UV-Licht in Gegenwart von photosensitiven Radikalbildnern ist möglich. Als Regler können beispielsweise Alkohole, Amine und Thioverbindungen eingesetzt werden.

Für den Fall, daß die erfindungsgemäßen Copolymere vernetzt sind, können alle bekannten Vernetzer, wie z. B. alle di- und multifunktionellen Vinyl- bzw. Acryl(Methacryl)-Monomeren, beispielsweise Divinylether, Ethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat oder Methylenbisacrylamid dem Polymerisationsgemisch zugesetzt werden. Auch andere Arten der Vernetzung, wie z. B. Strahlenvernetzung, sind möglich.

Aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften sind die Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Hydrogele sehr vielfältig. Eine wichtige Eigenschaft eines Gels stellt dabei der Phasenübergang "Quellen-Schrumpfen" dar. Dieser Effekt beruht auf dem sprunghaften Übergang des Gels vom gequollenen zum geschrumpften Zustand in Verbindung mit dem Erreichen einer bestimmten Temperatur, eines bestimmten pH-Wertes bzw. einer Lösungsmittelkonzentration im Quellmedium. Durch die gezielt einstellbaren hydrophil-hydrophoben Strukturen der Hydrogele entstehen neue und vorteilhafte Übergänge der Hydrogele, die für unterschiedliche Anwendungen von Bedeutung sind. Eine derartige Anwendung stellen beispielsweise Temperatur-, pH- bzw. Lösungsmittel-sensitive Schalterelemente dar, wie z. B. Feuchte- oder Tausensoren.

Ein weiteres Anwendungsgebiet sind funktionelle Membranen mit selektiver Trennleistung, die auf der Wechselwirkung zwischen den Hydrogelbausteinen und den Komponenten der zu trennenden Flüssigkeit basieren.

Durch die hydrophoben Gruppen der erfindungsgemäßen Copolymeren sind auch starke Wechselwirkungen zu öligen Bestandteilen in beispielsweise Hautkosmetika, wie z. B. Cremes oder Lotions bei gleichzeitiger, für Hydrogele typischer wasserspeichernder Wirkung, gegeben.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Copolymeren neben ihren guten mechanischen Eigenschaften bei gleichzeitig guter Wasserabsorptionskapazität, ist in der Möglichkeit ihrer Anwendbarkeit als Matrix für Controlled-Release Anwendungen gegeben. Durch die Anwesenheit hydrophober Gruppen wird die Wechselwirkung zu pharmazeutischen oder anderen biologischen Wirkstoffen derart beeinflusst, daß eine gezielte Steuerung der Abgaberate des Wirkstoffes möglich ist, wodurch auch die Diffusionscharakteristik dieses Wirkstoffes in der Hydrogelmatrix gezielt gesteuert werden kann.

In den nachfolgenden Beispielen wurden für die eingesetzten Substanzen folgende Abkürzungen verwendet:

HEMA = Hydroxyethylmethacrylat
EGDMA = Ethylenglycoldimethacrylat
DMF = N,N-Dimethylformamid
AIBN = alpha, alpha-Azobisisobutyronitril
TBA = N-tert. Butyl-Acrylamid
MUA = N-(1-Methylundecyl)-Acrylamid
DPMA = N-Diphenylmethyl-Acrylamid
TPMA = N-Triphenylmethyl-Acrylamid
BA = N-Benzyl-Acrylamid

Beispiel 1a

Ein Gemisch aus 22,5 g HEMA (Fa. Fluka, Gehalt 95%; Kp 205–208°C; $d_4^{20} = 1,071$; $n_D^{20} = 1,453$), 2,4 g TBA (Chemie Linz), 0,038 g EGDMA (Fa. Riedel de Haen AG, Gehalt 98%; $n_D^{20} = 1,455$) und 20,1 g DMF wurde in einen Glasreaktor eingebracht und durch Durchblasen von Stickstoff vom gelösten Sauerstoff befreit. Anschließend wurde die Monomerenlösung mit 122 mg AIBN (Fa. Fluka), gelöst in 5 ml DMF, initiiert und bei 60°C polymerisiert. Nach 24 Stunden wurde das 50%ige Gel aus dem Reaktor entfernt und die Absorptionskapazität (EWC "equilibrium water content") bestimmt. Dazu wurde ein kreisförmiger Probekörper von 13 mm Durchmesser und 3 mm Dicke in Wasser bis zum Gleichgewichtszustand gequollen. Die Absorptionskapazität (EWC in Gew.-% Wasser) entspricht der Gewichts Differenz zwischen gequollenem und ungequollenem Probekörper, bezogen auf das Gewicht des gequollenen Probekörpers.

Beispiel 1b bis 1e

Analog zu Beispiel 1a wurden Copolymere hergestellt, wobei jedoch unterschiedliche Mengen an HEMA, TBA und DMF, wie in Tabelle 1 angeführt, eingesetzt wurden.

Tabelle 1

Beispiel	HEMA (g)	TBA (g)	(Mol-%)	DMF (g)	EWC (Gew.-%)
1a	22,5	2,4	10	24,8	30,0
1b	20,0	4,8	20	24,8	32,5
1c	24,75	0,244	1	25,0	42,0
1d	24,5	0,49	2	25,0	41,8
1e	23,75	1,22	5	25,0	41,1

Beispiel 2a

Ein Gemisch aus 22,5 g HEMA, 4,6 g MUA (Chemie Linz), 0,038 g EGDMA und 22,3 g DMF wurde in einen Glasreaktor eingebracht und durch Durchblasen von Stickstoff vom gelösten Sauerstoff befreit. Anschließend wurde die Monomerenlösung mit 122 mg AIBN, gelöst in 5 ml DMF, initiiert und bei 60°C polymerisiert. Nach 24 Stunden wurde das 50%ige Gel aus dem Reaktor entfernt und die Absorptionskapazität bestimmt.

Beispiel 2b bis 2e

Analog zu Beispiel 2a wurden Copolymere hergestellt, wobei jedoch unterschiedliche Mengen an HEMA, MUA und DMF, wie in Tabelle 2 angeführt, eingesetzt wurden.

Tabelle 2

Beispiel	HEMA (g)	MUA (g)	(Mol-%)	DMF (g)	EWC (Gew.-%)
2a	22,5	4,6	10	27,1	34,0
2b	20,0	9,2	20	29,2	31,4
2c	24,75	0,46	1	25,2	41,5
2d	24,5	0,92	2	25,4	39,8
2e	23,75	2,29	5	26,0	36,7

Beispiel 3a

Ein Gemisch aus 22,5 g HEMA, 4,6 g DPMA (Chemie Linz), 0,038 g EGDMA und 22,3 g DMF wurde in einen Glasreaktor eingebracht und durch Durchblasen von Stickstoff vom gelösten Sauerstoff befreit. Anschließend wurde die Monomerenlösung mit 122 mg AIBN, gelöst in 5 ml DMF, initiiert und bei 60°C polymerisiert. Nach 24 Stunden wurde das 50%ige Gel aus dem Reaktor entfernt und die Absorptionskapazität bestimmt.

Beispiel 3b bis 3d

Analog zu Beispiel 3a wurden Copolymere hergestellt, wobei jedoch unterschiedliche Mengen an HEMA, DPMA und DMF, wie in Tabelle 3 angeführt, eingesetzt wurden.

Tabelle 3

Beispiel	HEMA (g)	DPMA (g)	(Mol-%)	DMF (g)	EWC (Gew.-%)
3a	22,5	4,6	10	27,1	28,9
3b	24,75	0,456	1	25,2	41,6
3c	24,5	0,91	2	25,4	38,3
3d	23,75	2,28	5	26,0	36,2

Beispiel 4a

Ein Gemisch aus 22,5 g HEMA, 6,0 g TPMA (Chemie Linz), 0,038 g EGDMA und 22,3 g DMF wurde in einen Glasreaktor eingebracht und durch Durchblasen von Stickstoff vom gelösten Sauerstoff befreit. Anschließend wurde die Monomerenlösung mit 122 mg AIBN, gelöst in 5 ml DMF, initiiert und bei 60°C polymerisiert. Nach 24 Stunden wurde das 50%ige Gel aus dem Reaktor entfernt und die Absorptionskapazität bestimmt.

Beispiel 4b—4d

Analog zu Beispiel 4a wurden Copolymere hergestellt, wobei jedoch unterschiedliche Mengen an HEMA, TPMA und DMF, wie in Tabelle 4 angeführt, eingesetzt wurden.

Tabelle 4

Beispiel	HEMA (g)	TPMA (g)	(Mol-%)	DMF (g)	EWC (Gew.-%)
4a	22,5	6,0	10	28,5	43,4
4b	24,75	0,60	1	25,35	40,4
4c	24,5	1,2	2	25,7	39,2
4d	23,75	3,01	5	26,76	33,2

Beispiel 5a

Ein Gemisch aus 22,5 g HEMA, 3,1 g BA (Chemie Linz), 0,038 g EGDMA und 20,8 g DMF wurde in einen Glasreaktor eingebracht und durch Durchblasen mit Stickstoff vom gelösten Sauerstoff befreit. Anschließend wurde die Monomerlösung mit 122 mg AIBN, gelöst in 5 ml DMF, initiiert und bei 60°C polymerisiert. Nach 24 Stunden wurde das 50%ige Gel aus dem Reaktor entfernt und die Absorptionskapazität bestimmt.

Beispiel 5b bis 5e

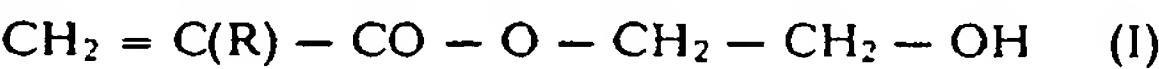
Analog zu Beispiel 5a wurden Copolymere hergestellt, wobei jedoch unterschiedliche Mengen an HEMA, BA und DMF, wie in Tabelle 5 angeführt, eingesetzt wurden.

Tabelle 5

Beispiel	HEMA (g)	BA (g)	(Mol-%)	DMF (g)	EWC (Gew.-%)
5a	22,5	3,1	10	25,6	35,0
5b	20,0	6,2	20	26,2	41,0
5c	24,75	0,31	1	25,06	41,8
5d	24,5	0,62	2	25,1	40,8
5e	23,75	1,55	5	25,3	38,2

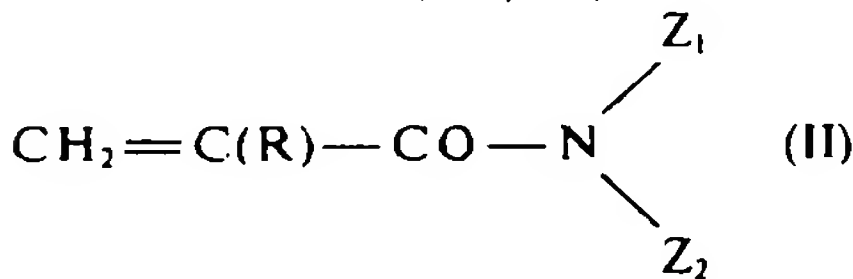
Patentansprüche

1. Copolymere, die im wesentlichen aus den Monomeren
a) Hydroxyethyl(meth)acrylat der Formel I



und

- b) N-substituierten (Meth)acrylamiden der Formel II



aufgebaut sind, worin

R ein H-Atom oder einen CH₃-Rest und

Z₁ einen Alkylrest mit 5 bis 15 C-Atomen, einen Alkyl-Mono-, Di- oder Triphenylrest mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylteil, einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest oder einen substituierten oder unsubstituierten Cycloalkylrest mit 6 bis 12 C-Atomen und Z₂ H bedeutet, oder

Z₁ und Z₂ unabhängig voneinander einen Alkylrest mit 3 bis 10 C-Atomen bedeuten, wobei die Copolymere vernetzt oder unvernetzt sein können.

2. Copolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Z₁ im Monomer b gemäß Formel II einen verzweigten Alkylrest mit 6 bis 12 C-Atomen bedeutet.

3. Copolymere gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer b N-tert. Hexylacrylamid ist.
4. Copolymere gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer b N-tert. Octylacrylamid ist.
5. Copolymere gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer b N-Methylundecylacrylamid ist.
5 6. Copolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Cycloalkylrest ein mono-, bi- oder tricyclischer Alkylrest mit 6 bis 12 C-Atomen im Ring ist.
7. Copolymere gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer b N-Cyclohexylacrylamid ist.
8. Copolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer b N-Benzylacrylamid ist.
10 9. Copolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer b N-Diphenylmethylacrylamid ist.
10. Copolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer b N-Triphenylmethylacrylamid ist.